

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 514 692 A2

21

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92107265.8

(51) Int. Cl. 5: C07C 209/14, C07C 209/26

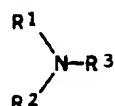
(22) Anmeldetag: 29.04.92

(30) Priorität: 18.05.91 DE 4116367

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.11.92 Patentblatt 92/48(72) Erfinder: Hartig, Juergen, Dr.
In der Schleit 9
W-6718 Gruenstadt(DE)
Erfinder: Schnur, Rudolf
Worthington Ave. 11161
Baton Rouge, LA 70815(US)
Erfinder: Schroeder, Wolfgang, Dr.
Seebacher Strasse 51
W-6702 Bad Duerkheim(DE)(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(54) Verfahren zur Herstellung von Aminen.

(57) Verfahren zur Herstellung von Aminen der allgemeinen Formel I



(I),

in der

R¹ Wasserstoff oder R²,R² C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl, C₂- bis C₁₂-Alkoxyalkyl, gegebenenfalls durch C₁- bis C₈-Alkyl und/oder C₁- bis C₈-Alkoxy substituiertes Aryl oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl,R³ Wasserstoff oder C₁- bis C₁₂-Alkyl

bedeutet, durch Umsetzung von Alkanolen der allgemeinen Formel II

R²-OH (II),in der R² die oben genannten Bedeutungen hat, mit Ammoniak oder einem primären Amin der allgemeinen Formel IIIR³-NH₂ (III),in der R³ die oben genannten Bedeutungen hat, und einem Katalysator b i Temperaturen von 100 bis 250 °C und Drücken von 1 bis 100 bar, indem man in der Gasphase arbeitet und Katalysatoren einsetzt, deren katalytisch aktive Masse 5 bis 100 G w.-% ein s Oxides von Kupfer und Nickel im Atomverhältnis von 1:1 bis 10:1 und Zirkon- und/oder Aluminiumoxid enthält.

EP 0 514 692 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Umsetzung von Alkanolen und Ammoniak oder primären Aminen bei erhöhten Temperaturen und erhöhten Drücken in der Gasphase in Gegenwart eines Katalysators, dessen katalytisch aktive Masse 5 bis 100 Gew.-% eines Oxides von Kupfer und Nickel im Atomverhältnis von 1:1 bis 10:1 und Zirkon- und/oder 5 Aluminiumoxid enthält.

Aus der EP-A-382 049 ist ein Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Alkoholen und Ammoniak bekannt, das in der Flüssigphase an Katalysatoren die ZrO_2 , CuO und CoO bzw. NiO enthalten, in der Sumpf- oder Rieselfahrweise durchgeführt wird. Hierbei waren die Raum-/Zeit-Ausbeuten bzw. die Selektivität verbessерungsbedürftig.

10 Ferner ist aus der EP-A-167 872 ein Verfahren zur Herstellung von tert.-Aminen bekannt, in denen Dimethylamin mit Alkoholen in der Gasphase an kupferhaltigen Katalysatoren umgesetzt wurde.

Aus der EP-A-70 397 ist ein Gasphasenverfahren zur Herstellung cyclischer Imine an Katalysatoren, die Kupfer und eine geringe Menge Nickel und Aluminiumoxid enthalten, bekannt.

15 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, den Nachteilen des Standes der Technik abzuheften.

Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von Aminen der allgemeinen Formel I

20



25 in der

R^1 - Wasserstoff oder R^2 ,

R^2 - C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_3 - bis C_{12} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkoxyalkyl, gegebenenfalls durch C_1 - bis C_8 -Alkyl und/oder C_1 - bis C_8 -Alkoxy substituiertes Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl,

R^3 - Wasserstoff oder C_1 - bis C_{12} -Alkyl

30 bedeutet, durch Umsetzung von Alkanolen der allgemeinen Formel II

R^2 -OH (II),

in der R^2 die oben genannten Bedeutungen hat, mit Ammoniak oder einem primären Amin der allgemeinen 35 Formel III

R^3 -NH₂ (III),

40 in der R^3 die oben genannten Bedeutungen hat, und einem Katalysator bei Temperaturen von 100 bis 250 °C und Drücken von 1 bis 100 bar, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in der Gasphase arbeitet und Katalysatoren einsetzt, deren katalytisch aktive Masse 5 bis 100 Gew.-% eines Oxides von Kupfer und Nickel im Atomverhältnis von 1:1 bis 10:1 und Zirkon- und/oder Aluminiumoxid enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich wie folgt durchführen:

45 Das Alkanol II und Ammoniak bzw. primäre Amine III werden gasförmig bei Drücken von 1 bis 100 bar, bevorzugt 1,5 bis 50 bar und bei Temperaturen zwischen 100 °C und 250 °C, besonders zwischen 130 °C und 220 °C über einen Katalysator geleitet, dessen aktive Masse Kupfer und Nickel im Atomverhältnis von 1:1 bis 10:1, bevorzugt von 2:1 bis 5:1, sowie Zirkon- und/oder Aluminiumoxid enthält.

50 Zur Erhaltung der Gasphase, d.h. zur Verhinderung von partieller Kondensation, werden die Reaktionsteilnehmer in einem Wasserstoff- bzw. Stickstoffstrom verdampft. Nach dem Kondensieren der Reaktionsprodukte können Teile der Edukte in den Verdampferteil zurückgeführt werden.

55 Das Reaktorsystem zur Durchführung der Synthese besteht im allgemeinen aus den Vorratsbehältern für die Reaktionsteilnehmer, aus denen diese in einen Vorheizer gepumpt werden, die dann gemeinsam mit dem Wasserstoff und/oder Stickstoff in den Verdampfer gelangen. Hier werden sie auf eine Temperatur gebracht, die bevorzugt etwas oberhalb der Synthesetemperatur liegt, z.B. 10 °C höher. Die Reaktion wird vorteilhafterweise isotherm geführt.

Als Reaktortyp eignen sich all für solche Reaktionen übliche Reaktoren, besonders eine Wirbelschicht mit Einbauten zur Wärmeabfuhr oder Röhrenreaktoren.

Diese können beispielsweise durch eine Siedekühlung weitgehend isotherm gehalten werden, wobei die Temperatur des Kühlmediums durch die entsprechende Regulierung seines Dampfdruckes eingestellt werden kann.

Bei Verwendung einer Wirbelschicht wird der Katalysator bevorzugt in feinteiliger Form mit Teilchen-durchmesser im Bereich um 0,1 mm eingesetzt. Bei Verwendung eines Röhrenreaktors sind Partikeln mit Durchmessern von 2 bis 6 mm zweckmäßig. Alle gebräuchlichen geometrischen Formen (Tabletten, Stränge, Kugeln, Ringe usw.) können benutzt werden.

Die gasförmig den Reaktor verlassenden Reaktionsprodukte werden einstufig, bevorzugt zweistufig kondensiert, wobei in der ersten Stufe die Wärme auf das zum Reaktor strömende Gemisch der Reaktionsteilnehmer übertragen wird. In der zweiten Stufe wird in üblicher Weise die Kondensation vervollständigt. Das Kondensat wird aus dem Reaktorsystem abgezogen und aufgearbeitet. In vielen Fällen wird nur eines der Amine benötigt, beispielsweise das primäre Amin. Im Allgemeinen entsteht auch das sekundäre, gegebenenfalls auch das tertiäre Amin. Außerdem enthält das Kondensat nicht umgesetzten Alkohol. Soweit diese Stoffe verdampflich sind, werden sie zusammen mit dem frischen Zulauf (Alkohol) wieder dem Reaktor zugeführt. Weil die Reaktion im allgemeinen bis zum Gleichgewicht verläuft, erhält man auf diesem Weg vorzugsweise das gewünschte Amin.

Als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich solche Katalysatoren, deren aktive Masse Kupfer, Nickel und/oder Kobalt, sowie Zirkon und/oder Aluminium in Form von Oxiden enthalten. Am besten geeignet sind Katalysatoren, wie sie z.B. in EP-A-70 379 und der EP-A-167 872 beschrieben wurden. Bevorzugt werden Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse 20 bis 80 Gew.-% besonders 40 bis 70 Gew.-% Al_2O_3 und/oder ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-% Kupfer-II-oxid, 1 bis 30 Gew.-% Nickeloxid und gegebenenfalls 1 bis 30 Gew.-% Kobaltoxid enthalten.

Die Brutto-Zusammensetzung liegt also in den Bereichen: 40 bis 80 % Al_2O_3 oder ZrO_2 ; 54 bis 10 % Cu; 24 bis 2 % Nickel. Ein Teil des Nickels kann durch Kobalt ersetzt werden. Die Herstellung erfolgt durch gemeinsame Fällung aus einer Mischlösung der Niträte mittels Sodalösung oder einer Mischlösung von Soda und Natriumhydroxid. Die Fällung wird von der Mutterlauge getrennt, gewaschen, zu Partikeln verformt und bei einer zwischen 300 und 650° liegenden Temperatur getempert. Vor der Durchführung der Reaktion wird der Katalysator mit Wasserstoff, gegebenenfalls in einer Mischung mit Stickstoff, durch Reduzieren des Kupfers, Nickels und gegebenenfalls Kobalts bis zum Metall aktiviert. Die dafür anzuwendenden Temperaturen reichen von 150° C bis 300° C.

Die durch dieses Verfahrensprinzip und den dabei eingesetzten Katalysator erreichten Vorteile sind z.B.

- Aminierungsreaktion bis zum Gleichgewicht
- im allgemeinen lineare Beziehungen zwischen der Ammoniakkonzentration und der Konzentration der Reaktionsprodukte.

Hiermit wird die Einstellung vorgegebener Produktverhältnisse erleichtert. Desgleichen wird die Rückführung und Umsetzung unerwünschter Produkte zum jeweiligen Zielprodukt vereinfacht.

Die Substituenten R^1 , R^2 und R^3 in den Verbindungen I, II und III haben folgende Bedeutungen:

R^1

- Wasserstoff,
- Bedeutungen des Restes R^2 ,

R^2

- C_1 - bis C_{12} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_{12} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, iso-Undecyl, n-Dodecyl und iso-Dodecyl, besonders bevorzugt C_2 - bis C_8 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl,
- C_1 - bis C_{12} -Cycloalkyl, bevorzugt C_3 - bis C_8 -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cyclooctyl,
- C_2 - bis C_{12} -Alkoxyalkyl, bevorzugt C_2 - bis C_8 -Alkoxyalkyl wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxy-ethyl und 2-Methoxy-ethyl, besonders bevorzugt C_1 - bis C_4 -Alkoxyalkyl wie Methoxiethyl, Methoxiisopropyl und Methoxiisopropyl,
- Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl und 9-Anthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- durch C_1 - bis C_4 -Alkyl und/oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy substituiertes Aryl,

EP 0 514 692 A2

5 - C₇- bis C₁₂-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl, 1-Phenethyl und 2-Phenethyl,
 - durch C₁- bis C₄-Alkyl und/oder C₁- bis C₄-Alkoxy und/oder Halogen ein- bis dreifach substituiertes C₇- bis C₁₂-Aralkyl.

R³

10 - Wasserstoff,
 - C₁- bis C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, iso-Undecyl, n-Dodecyl und iso-Dodecyl, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, besonders bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

15

Geeignete Amine der allgemeinen Formel I und Alkanole der allgemeinen Formel II sind z.B.:

	Amine I	Alkanole II
20	n-Propylamin	n-Propanol
	iso-Propylamin	iso-Propanol
25	n-Butylamin	n-Butanol
	iso-Butylamin	iso-Butanol
	sec.-Butylamin	sec.-Butanol
	Pentylamine	Pentanole
	Hexylamine	Hexanole
	Heptylamine	Heptanole
30	Octylamine	Octanole

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren herstellbaren Amine der allgemeinen Formel I sind Zwischenprodukte für die Herstellung von Tensiden, Arzneimitteln und Wirkstoffen für den Pflanzenschutz sowie für die Herstellung von Vulkanisierungsbeschleunigern.

35 Beispiele

Beispiel 1

40 Herstellung von Mono-sekundär-Butylamin

Es wurde eine Apparatur verwendet, die aus folgenden Teilen bestand: Vorratsgefäß für sekundär-Butanol, Dosierpumpe, Vorheizer; Vorratsgefäß für Ammoniak, Dosierpumpe für Ammoniak, Verdampfer für sekundär-Butanol, Röhrenreaktor, Kühler, Kondensatabscheider, Kreisgaskompressor. Zwischen dem Kondensatabscheider und der Saugseite des Kompressors befindet sich eine Vorrichtung zum Ableiten von Abgas und zu seiner mengenmäßigen und analytischen Kontrolle. Die Zuleitung von frischem Wasserstoff zur Ergänzung der Verluste (Abgas und Lösung im Kondensat) befindet sich unmittelbar vor dem Verdampfer für sekundär-Butanol. Der Reaktor besteht aus einem zylindrischen Rohr mit 45 mm Innen-durchmesser, das von einem mit Wärmeträgeröl durchflossenen Mantel umgeben ist. Im Reaktionsrohr befindet sich auf einer Lage von Raschigringen aus Edelstahl die Katalysatorfüllung von 1 Liter. Sie besteht (nach der Aktivierung) aus 55 Gew.-% Al₂O₃, 36 Gew.-% Kupfer und 7 Gew.-% Nickel. Oberhalb der Katalysatorfüllung befindet sich eine weitere Lage von Raschigringen. Die Aktivierung wird begonnen bei 170 °C mit einem Gasgemisch aus 90 Vol.-% Stickstoff und 10 Vol.-% Wasserstoff. Dabei wird der Kupferanteil weitgehend vom ursprünglich oxidischen Zustand zum Metall reduziert.

55 Diese Aktivierung wird bei atmosphärischem Druck ausgeführt. Nach ihrer Beendigung wird die Temperatur auf 280 °C erhöht, um auch den Nickelanteil zum Metall zu reduzieren. Danach wird die Temperatur des umlaufenden Wärmeträgermediums auf 200 °C gesenkt.

Nunmehr wird der Druck im Reaktorsystem auf 16 bar (absolut) erhöht, der Kreisgaskompressor in Betrieb genommen, und die Kreisgasmenge von 440 Liter Gas pro Liter Katalysator und pro Stunde

EP 0 514 692 A2

eingestellt (gemessen bei 20 °C und 16 bar).

Bei Konstanthaltung der Kreisgasmenge wird dem Wasserstoff Ammoniak beigemischt, bis seine Konzentration 45 Vol.-% beträgt. Dann beginnt die Zufuhr von sekundärem Butanol, das einen Wertstoffgehalt von 99,6 % hat. Die Zuflussmenge wird auf 1 Liter pro Stunde eingestellt. Durch die Reaktionswärme erhöht sich im Reaktor die Temperatur um 14° über diejenige der Thermostatierflüssigkeit im Reaktormantel.

Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden in einem Kühler kondensiert, in einem Druckabschneider vom Kreisgas getrennt, und nach Entspannen auf Atmosphärendruck gesammelt. Das Kreisgas wird mit Hilfe des Kreisgaskompressors zum S-Butanolverdampfer zurückgefördert.

Die Untersuchung des Kondensats erfolgt sowohl durch fraktionierende Destillation als auch durch gaschromatographische Analyse. Während eines mehrwöchigen kontinuierlichen Versuches hat das Kondensat die folgende mittlere Zusammensetzung:

15

Monosekundärbutylamin	89,4 %
Di-sekundärbutylamin	8,1 %
Sekundärbutanol	2,0 %
Nebenprodukte	0,5 %

20

Beispiele 2 bis 4

Es wurde vorgegangen wie im Beispiel 1, jedoch mit den Unterschieden, daß die Ammoniakkonzentration im Kreisgas schrittweise vermindert wurde. Nach jeweils mehrwöchigen kontinuierlichen Versuchen wurden die folgenden Kondensatzzusammensetzungen gefunden:

30

Beispiel Nr.	Ammoniak im Kreisgas (Vol.-%)	Sekundär-Butylamin		sek.-Butanol	Nebenprodukte
		Mono-	Di-		
2	40	87,7	9,1	2,6	0,6
3	30	83,9	12,1	3,5	0,5
4	20	79,8	15,0	4,7	0,5

35

Die Beispiele 1 bis 4 zeigen die linearen Abhängigkeiten der Stoffkonzentrationen von der Ammoniakkonzentration.

Beispiel 5

40

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, daß das sekundär-Butanol 10 Gew.-% Di-Sekundärbutylamin enthielt.

Das Kondensat hatte nach einwöchigem kontinuierlichem Betrieb folgende Zusammensetzung:

45

Monosekundärbutylamin	89,2 %
Di-sekundärbutylamin	8,6 %
Sekundärbutanol	1,8 %
Nebenprodukte	0,4 %

50

Aus den Ergebnissen der Beispiele 1 und 5 wird der Schluß auf Gleichgewichtseinstellung gezogen.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

55 Es wird vorgegangen wie in Beispiel 4, jedoch mit dem Unterschied, a) daß ein Katalysator mit 65 Gew.-% Nickel verwendet wurde und b) die Temperatur des Wärmeträgermediums 190 °C betrug. Das Kondensat hatte nach mehrwöchigem kontinuierlichem Betrieb folgende Zusammensetzung:

EP 0 514 692 A2

5	Monosekundärbutylamin	84,5 %
	Di-sekundärbutylamin	9,9 %
	Disekundärbutylether	0,3 %
	Sekundärbutanol	4,7 %
	Nebenprodukte	0,4 %

Dieses Beispiel zeigt, daß trotz ermäßiger Temperatur an einem kupferfreien, nickelreichen Katalysator in erhöhtem Maße Disekundärbutylether als ausbeuteminderndes Nebenprodukt auftritt.

10

Beispiel 7

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 4, jedoch mit dem Unterschied, daß die Zuflußmenge an Sekundärbutanol 2,0 1/1 x h betrug. Das Kondensat hatte nach 3-tägigem kontinuierlichem Betrieb folgende 15 Zusammensetzung:

20	Monosekundärbutylamin	75,7 %
	Di-sekundärbutylamin	16,0 %
	Sekundärbutanol	7,2 %
	Nebenprodukte	1,1 %

Dieses Beispiel zeigt die Möglichkeit ungewöhnlich hoher Raum-Zeit-Ausbeuten in der erfundungsge-25 mäßen Verfahrens-Katalysator-Kombination.

25

Beispiel 9

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 4, jedoch mit dem Unterschied, daß 1 Liter Butanon (Methylethylketon) pro Liter Katalysator und pro Stunde dem auf 150 °C thermostatisierten Reaktor zugeführt 30 wurde. In einem einwöchigen kontinuierlichen Versuch hatte das Kondensat folgende mittlere Zusammensetzung:

35	Monosekundärbutylamin	84,7 %
	Di-sekundärbutylamin	10,0 %
	Sekundärbutanol	5,0 %
	Nebenprodukte	0,3 %

40

Beispiel 10

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, daß 0,8 Liter Cyclohexanol pro Liter Katalysator und pro Stunde dem bei 220 °C thermostatisierten Reaktor zugeführt wurden. In einem einwöchigen kontinuierlichen Versuch hatte das Kondensat folgende mittlere Zusammensetzung:

45

50	Monocyclohexylamin	95,7 %
	Di-cyclohexylamin	3,2 %
	Cyclohexanol	0,5 %
	Nebenprodukte	0,6 %

Beispiel 11

55 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, daß n-Oktanol dem auf 210 °C thermostatisierten Reaktor zugeführt wurde. Das n-Oktanol hatte einen Wertstoffgehalt von 98,5 %. In einem einwöchigen kontinuierlichem Versuch hatte das Kondensat folgende mittlere Zusammensetzung:

5

Mono-n-oktylamin	76,6 %
Di-n-oktylamin	19,5 %
Tri-n-oktylamin	1,0 %
n-Oktanol	0,4 %
n-Heptan	1,4 %
Nebenprodukte	0,3 %

10 Beispiel 12 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 11, jedoch mit dem Unterschied, daß ein kupferfreier Katalysator mit 65 Gew.-% Nickel verwendet wurde, und daß die Temperatur des Thermostatiermediums auf 180° eingestellt wurde. Das Kondensat hatte folgende mittlere Zusammensetzung:

15

20

Mono-n-oktylamin	77,6 %
Di-n-oktylamin	15,5 %
Tri-n-oktylamin	0,3 %
n-Oktanol	1,2 %
n-Heptan	4,3 %
Nebenprodukte	1,1 %

25 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aminen der allgemeinen Formel I

30



35 in der

R¹ Wasserstoff oder R²,R² C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl, C₂- bis C₁₂-Alkoxyalkyl, gegebenenfalls durch C₁- bis C₈-Alkyl und/oder C₁- bis C₈-Alkoxy substituiertes Aryl oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl,R³ Wasserstoff oder C₁- bis C₁₂-Alkyl

40 bedeutet, durch Umsetzung von Alkanolen der allgemeinen Formel II

R²-OH (II),45 in der R² die oben genannten Bedeutungen hat, mit Ammoniak oder einem primären Amin der allgemeinen Formel IIIR³-NH₂ (III),50 in der R³ die oben genannten Bedeutungen hat, und einem Katalysator bei Temperaturen von 100 bis 250° C und Drücken von 1 bis 100 bar, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Gasphase arbeitet und Katalysatoren einsetzt, deren katalytisch aktive Masse 5 bis 100 Gew.-% eines Oxides von Kupfer und Nickel im Atomverhältnis von 1:1 bis 10:1 und Zirkon- und/oder Aluminiumoxid enthält.

55 2. Verfahren zur Herstellung von Aminen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren einsetzt, deren katalytisch aktive Masse 20 bis 85 Gew.-% Zirkonoxid und/oder Aluminiumoxid, 1 bis 30 Gew.-% Kupferoxid, 1 bis 30 Gew.-% Nickeloxid und 1 bis 30 Gew.-% Kobaltoxid enthält.

60 3. Verfahren zur Herstellung von Aminen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die

EP 0 514 692 A2

Reaktion in Anwesenheit von Wasserstoff und/oder Stickstoff durchführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55